

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-285203

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B32B 15/08
B65D 1/09
B65D 1/28

(21)Application number : 06-078932

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1994

(72)Inventor : KUZE KATSURO
NAGANO HIROMU
OTA SABURO
ISAKA TSUTOMU

(54) POLYESTER COMPOSITE FILM FOR METAL LAMINATE, LAMINATED METAL SHEET AND METAL CONTAINER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the resistance to rolling-up processing by laminating a film layer consisting of a specified thermoplastic resin and a specified copolyester at least on one face of a polyester film layer.

CONSTITUTION: A polyester composite film for laminating a metal is formed by laminating a film layer B consisting of a resin compsn. contg. 0.3-10wt.% thermoplastic resin being incompatible with the polyester and a copolyester wherein 1-30 mole % of the whole acid component are a long chain aliphatic, dicarboxylic, acid residue of at least 10C. A laminated metal sheet is formed by laminating this polyester composite film so as to make the layer B to be the opposite face of the metal sheet and a metal container is formed of the laminated metal sheet. In addition, it is pref. that the content of cyclic trimer of ethylene terephthalate in the layer B or in both layers A and B is made at most 0.7wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-285203

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		7421-4F		
15/08	1 0 4 A	7148-4F		
B 6 5 D 1/09				
1/28				
			B 6 5 D 1/ 00	B
			審査請求 未請求	請求項の数 5 O L (全 9 頁)
(21) 出願番号	特願平6-78932			
(22) 出願日	平成6年(1994)4月18日			
(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号			
(72) 発明者	久世 勝朗 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内			
(72) 発明者	永野 照 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内			
(72) 発明者	太田 三郎 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内			
(74) 代理人	弁理士 高島 一			
	最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルム、ラミネート金属板および金属容器

(57) 【要約】

【構成】 ポリエステルフィルム層 (A層) の少なくとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を0.3～10重量%、および全酸成分の1～30モル%が炭素数10以上の長鎖脂肪族ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層 (B層) を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【効果】 本発明の複合フィルムは、フィルム表面の耐スクラッチ性が良好で、かつレトルト処理などの加熱処理を行ってもフィルムからのオリゴマーの溶出量が極めて少ない金属ラミネート用ポリエステル系フィルムである。このフィルムを用いて得られる金属板および金属容器は、生産性が高く、かつ巻締め部にスクラッチ傷が発生しない。さらに、該容器中に食品を充填した場合には、オリゴマーの食品への移行が起こらず、容器外面のフィルム表面にオリゴマーが析出せず、表面外観の低下が起こらない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルフィルム層（A層）の少なくとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を0.3～10重量%、および全酸成分の1～30モル%が炭素数10以上の長鎖脂肪族ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層（B層）を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【請求項2】 B層中に含有されるエチレンテレフタレート環状三量体が、0.7重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【請求項3】 A層中に含有されるエチレンテレフタレート環状三量体が、0.7重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【請求項4】 B層面が金属板と反対面になるように請求項1、2または3記載のフィルムをラミネートしてなるラミネート金属板。

【請求項5】 請求項4記載のラミネート金属板を成形してなる金属容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、缶詰、とくに清涼飲料、ビールなど主として食品缶詰用の金属材料にラミネートされるポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、耐スクラッチ性に優れており、該フィルムを金属板にラミネートした後の製缶の生産性が良好であり、かつ製缶後に食品を充填しレトルト処理などの加熱処理を行ったときに、オリゴマーの溶出量が極めて少ない金属ラミネート用ポリエステル系フィルムに関する。さらに本発明は、該フィルムを金属板にラミネートすることにより得られるラミネート金属板、および該ラミネート金属板をたとえば缶状に成形してなる金属容器に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】金属缶の内面および外面の腐食を防止するため、一般に金属面には塗料が塗装され、該腐食防止用塗料として、熱硬化性樹脂塗料が使用されている。

【0003】熱硬化性樹脂塗料はその多くが溶剤型であるため、塗膜を形成するために、150～250℃という高温と、その温度を維持するために長時間の加熱とを必要とする。さらに焼き付け時に多量の有機溶剤が飛散するという問題もある。また、得られた塗膜中には少量の有機溶剤が残存し、このような金属缶に食品を充填した場合、残存有機溶剤が食品に移行し、食品の味や臭いに悪影響を及ぼす。さらに該塗膜中には、塗料中に含まれる添加剤や架橋反応の不完全さに起因する低分子量物質も含まれ、これらも金属缶に充填された食品に移行

し、残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼす。このように、熱硬化性樹脂塗料を塗装する場合、工程の簡素化や公害防止、食品などへの悪影響の阻止など種々の改良が囑望されている。

【0004】金属缶の内面および外面の腐食を防止するために、上記した塗装とは別に、金属板に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした缶がある。たとえば、加熱したティンフリースチール板（錫を含まないスチール板）にポリオレフィン系フィルム（たとえば、ポリプロピレン系フィルム）をラミネートしたり、耐熱性の良好なポリエステル系フィルムを金属板にラミネートし、このようにして得られたラミネート金属板を金属缶などに加工する。

【0005】熱可塑性樹脂フィルムをラミネートしたものは、熱硬化性樹脂塗料を塗装する場合に改良が望まれていた、工程の簡素化や公害防止などの問題は解決できる。しかし、たとえばポリエチレン系フィルムやポリプロピレン系フィルムなどのポリオレフィン系フィルムは耐熱性に劣るため、レトルト処理（レトルト食品を製造する際の高温殺菌処理）によりフィルムが白色化し剥離することがある。またポリオレフィン系フィルムは柔らかいため、耐スクラッチ性に劣る。フィルムの耐スクラッチ性が劣ると、たとえば、製缶工程においてフィルムがラミネートされた金属板（以下、ラミネート金属板という）の毎葉を移送する時や、巻締め加工などによりラミネート金属板を加工する時に、フィルム表面にスクラッチ傷が発生し、商品価値が落ちる。

【0006】また熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした缶は、熱硬化性樹脂塗料を塗装したものに見られた、残留溶剤による食品の味や臭いに対する悪影響は見られない。しかし、ポリオレフィン系フィルムには、フィルム形成時に発生する低分子量物質または熱安定剤などの添加剤が含まれ、これらが食品へ移行して、食品の味や臭いに悪影響を及ぼす。さらにポリオレフィン系フィルムは、食品中の香気成分を吸着するため、缶詰中の食品の味や臭いが維持されないという問題点もある。

【0007】熱可塑性樹脂フィルムのなかでもポリエステル系フィルムは、一般に、耐熱性が優れており、熱安定剤などの添加剤の添加が不要であり、かつ低分子量物質の溶出も少ないため、ポリオレフィン系フィルムに比べて添加剤や低分子量物質の移行による食品の味や臭いの悪影響は大幅に改良されている。

【0008】しかし、ポリエステル系フィルムの耐スクラッチ性は、ポリオレフィン系フィルムに比べると良好ではあるが、しかしまだ充分な耐スクラッチ性は得られておらず、改良が囑望されている。さらに、ポリエチレンテレフタレートの主成分とする汎用のポリエステル系フィルムには、重合工程やフィルム形成工程で生成するエチレンテレフタレート環状三量体が含まれており、このエチレンテレフタレート環状三量体が食品に移行した

り、ラミネートフィルムの表面に析出したりして外観の美観を損ねるという問題がある。

【0009】ポリエステル系フィルムの耐スクラッチ性を改良するため、該フィルムの表面に、潤滑性および耐スクラッチ性に優れた有機被膜を形成することが提案されている（コーティング被膜法）。このコーティング被膜を用いると、得られるフィルムの耐スクラッチ性は改良される。しかし、有機被膜を形成するコーティング工程で有機溶剤を使用する必要がある、有機溶剤の極く一部が被膜中に残存する。そのため、このような有機被膜を有するフィルムラミネート金属板からなる金属缶に食品を充填した場合、有機被膜から溶出する有機溶剤が、食品の味や臭いに悪影響を及ぼす。さらに該有機被膜からは低分子量物質も溶出し、残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼす。

【0010】本発明は、上記従来の問題点を解決するものであり、その目的は、耐スクラッチ性に優れ、該フィルムを金属板にラミネートした後の製缶の生産性が良好、特に巻締め加工の耐久性に優れ、かつ製缶後に食品を充填し、レトルト処理などの加熱処理を行ったときにオリゴマーの溶出量が極めて少ない金属ラミネート用ポリエステル系フィルムを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記フィルムを金属板にラミネートすることにより得られるラミネート金属板、および該ラミネート金属板をたとえば缶状に成形してなる金属容器を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリエステルフィルム層（A層）の少なくとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂0.3～10重量%および全酸成分の1～30モル%が炭素数10以上の長鎖脂肪酸ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層

（B層）を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル複合フィルムに関する。さらに本発明は、上記ポリエステル複合フィルムを、B層が金属板の反対面になるようにラミネートしてなるラミネート金属板、および該ラミネート金属板から製造される金属容器に関する。

【0012】また、B層、またはA層およびB層のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下である上記金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、好ましい態様である。

【0013】以下、本発明の金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム（以下、「複合フィルム」という）について詳しく説明する。本発明の複合フィルムのA層を形成するために用いられるポリエステルは、グリコール成分として脂肪酸ジオールおよび／または脂環族ジオールが使用される。なかでもポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートのような結晶性のホモ

ポリエステルが好ましい。

【0014】上記ホモポリエステル中5モル%以下の共重合成分を含むポリエステルも好ましく使用される。共重合成分としては、イソフタル酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニル、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、ビス（4-カルボキシフェニル）エタン、アジピン酸、セバシン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シクロヘキサン-1,4ジカルボン酸などのジカルボン酸成分、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAなどのエチレンオキシド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのグリコール成分、p-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸成分などを任意に選択使用できる。このほか、少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合などを含有する化合物を共重合成分として含んでもよい。

【0015】経済性の面より、ポリエチレンテレフタレートを用いるのが最も好ましい実施態様である。また、本発明の複合フィルムの製造工程で発生するスリット屑や破断層フィルムを、A層のポリエステルに混合して使用することも許される。

【0016】本発明の複合フィルムのB層は、炭素数10以上の長鎖脂肪酸ジカルボン酸残基を全酸成分の1～30モル%含む共重合ポリエステルを含む組成物から形成される必要がある。炭素数が10未満の脂肪酸ジカルボン酸残基では、耐スクラッチ性の改良効果が充分でない。また該カルボン酸の炭素鎖は、直鎖状、分枝状のいずれでもよく、さらに脂環式ジカルボン酸であってもよい。

【0017】該長鎖脂肪酸ジカルボン酸としては、セバシン酸、エイコ酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。ダイマー酸とはオレイン酸などの高級不飽和脂肪酸の二量化反応によって得られる、通常分子中に不飽和結合を有するもので、さらに水素添加して不飽和度を下げたものも使用できる。水素添加をしたダイマー酸は、耐熱性や柔軟性が向上するのでより好ましい。また二量化反応の過程で、直鎖分岐状構造、脂環構造、芳香核構造が生成されるが、これらの構造や量も特に限定されない。

【0018】長鎖脂肪酸ジカルボン酸の量は、共重合ポリエステルの全酸成分の1～30モル%、耐スクラッチ性の改良効果の点から2～20モル%が好ましく、3～15モル%がさらに好ましい。該長鎖脂肪酸ジカルボン酸の量が1モル%未満では、耐スクラッチ性の改良効果が充分でない。逆に30モル%を越えると、耐スクラッチ性の向上効果は低下し、かつフィルムの耐熱性や力学特性が悪化したり、フィルムの保管時にブロッキングが

発生しやすくなるなどの問題が発生し、また、経済的にも不利になる。

【0019】B層の構成成分である共重合ポリエステルは、上記長鎖脂肪族ジカルボン酸を上記範囲で含む共重合ポリエステルであれば、その構造に特定の制限はない。なかでも上記範囲の長鎖脂肪族ジカルボン酸を含む、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体およびこれらの混合物が好適である。もちろん、該共重合ポリエステルに、A層の構成成分であるポリエステルで、使用してもよい成分として例示した共重合成分を用いることは、何ら制限を受けない。

【0020】本発明の複合フィルムのB層を構成する共重合ポリエステル組成物には、得られるフィルムの耐スクラッチ性を向上させるために、ポリエステルと非相溶性である熱可塑性樹脂が配合される。該熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、全芳香族ポリエステル系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0021】B層を形成する共重合ポリエステル組成物中の熱可塑性樹脂の含有量は、0.3～10重量%であり、好ましくは0.5～5重量%である。熱可塑性樹脂の含有量が0.3重量%未満では、耐スクラッチ性の改良効果が発現しなくなる。逆に10重量%を越えると、耐スクラッチ性の向上効果がこれ以上期待できず、かつフィルムの成膜性が低下する。

【0022】上記熱可塑性樹脂は、易滑性を付与する目的で、A層を構成するポリエステル組成物中にも配合してもよい。この場合、該配合量は上記目的よりして0.3重量%以下で充分である。

【0023】本発明の複合フィルムのA、B層を形成するために用いられるポリエステルあるいは共重合ポリエステル組成物には、上記のポリエステルを1種類用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】本発明の複合フィルムのA層を形成するポリエステル組成物および/またはB層を形成する共重合ポリエステル組成物に、平均粒径が0.5～5 μ m、さらに好ましくは0.8～4 μ mの架橋高分子粒子を、組成物中0.01～2重量%含有させることは、フィルムの滑性が改良され、かつ耐スクラッチ性の改良効果がより顕著に発現できることとなるので、好ましい態様である。該架橋高分子粒子のさらに好ましい添加量は、0.03～2重量%である。好ましい高分子粒子として、アクリル系単量体、スチレン系単量体、これらの重合体あるいは共重合体から得られる粒子が挙げられる。これらは単独あるいは混合物として使用しうる。また、架橋剤として、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物が挙げられ

る。A層、B層同時に添加する場合、上記高分子粒子は同一のものでよいし、また違った種類のものを用いてもよい。

【0025】さらに本発明の複合フィルムのA層および/またはB層を形成するポリエステル組成物および共重合ポリエステル組成物には、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体を上記組成物に対してポリエーテル成分換算で0.1～10重量%の範囲で添加するのが好ましい。ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体の配合は、フィルムの耐熱性を上げ、後加工時の熱でフィルムが白化もしくは脆化し、あるいは熱収縮を起こして変形しプリスター状の凹凸が発生し、印刷面の美感が損なわれることがない。しかし、配合量が多過ぎるとラミネートフィルムの収縮が生じ、かつラミネート段階で印刷ピッチが変形により一致せず、加工不良率が著しく多くなる。また、収縮によるヒケを生じ所定のラミネート位置からズレを生じるので10重量%以下に抑える必要がある。さらに好ましくは0.5～5重量%である。

【0026】ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体として、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテル共重合体、ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテルなどが例示される。

【0027】本発明に用いられるポリエステルはいずれも従来の方法により製造され得る。たとえば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いてポリエステルまたは共重合ポリエステルが調製される。これらの方法はそれぞれ、回分式および連続式のいずれの方法で行ってもよい。あるいは、分子量を高めるために固相重合法を用いてもよい。固相重合法は、後述のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量を低減するために好ましい。

【0028】上記熱可塑性樹脂のポリエステル組成物への配合時期も特に限定されない。たとえば、ポリエステルの製造工程で配合する方法、ポリエステル系フィルムの形成時に配合する方法などがあり、その配合形態としては、上記熱可塑性樹脂をポリエステルに直接配合し、熔融混練を行う方法、高濃度の熱可塑性樹脂を含むマスターバッチを予め作製しておき、そのマスターバッチを配合する方法などがある。

【0029】上記ポリエステル組成物には、必要に応じて、無機微粒子、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤などの添加剤を配合させることも可能である。これらの添加剤の中でも、酸化防止剤をB層を構成するポリエステル組成物中に0.01～1重量%を添加することは、好ましい実施態様である。

【0030】上記ポリエステル組成物の各種成分を混合したときの極限粘度は、A層、B層を形成する組成物と

もに0.5～1.0の範囲であることが好ましい。ポリエステル組成物の極限粘度が上記範囲内であれば、得られるフィルムの力学特性が上がり、また得られるフィルムはバランスのとれた力学特性を有し、かつ原料のポリエステルの生産性にも支障がなく経済面でも問題がない。

【0031】本発明の複合フィルムのA層、B層中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量は、0.7重量%以下であることが好ましく、0.6重量%以下がより好ましく、0.5重量%以下がさらに好ましい。フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下であれば、該フィルムを金属板にラミネートし製缶した後、食品を充填しレトルト処理などの加熱処理を行ったときに、フィルムからのオリゴマーの溶出が問題にならない。そのため、このようなフィルムが缶内面にラミネートされている場合は、食品にオリゴマーが移行し、食品の味に対して悪影響を及ぼすことがない。また、該フィルムを缶外面にラミネートすると、フィルム表面にオリゴマーが析出し外観の美観が損なわれるおそれがない。

【0032】フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量を0.7重量%以下にするには、フィルム形成後に該フィルムから水または有機溶剤でエチレンテレフタレート環状三量体を抽出除去する方法、エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルを用いる方法、これらの組み合わせなどが挙げられるが、特にこれに限定されない。通常、後者の方法を採用することが経済的であり、好ましい。エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルの製造方法もまた特に限定されず、減圧加熱処理法、固相重合法、水または有機溶剤による抽出法およびこれらの方法を組合わせた方法などが挙げられる。特に、固相重合法によりエチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルの製造した後、得られたポリエステルの水を抽出し、さらにエチレンテレフタレート環状三量体を低減させる方法は、フィルム形成工程でのエチレンテレフタレート環状三量体の生成量が押さえられるので最も好ましい。

【0033】本発明の複合フィルムの厚みは、A層が3～500 μ m、B層が0.1～10 μ mであるのが好ましい。B層が0.1 μ m以上であれば十分な耐スクラッチ性が得られ好ましい。10 μ mを越えると耐スクラッチ性向上効果が飽和し、かつ経済的にも不利となる。本発明のフィルム構造は、2層構成(B層/A層)および3層構成(B層/A層/B層)のどちらでもかまわない。

【0034】本発明の複合フィルムの製造法に特に制限はない。多層押出法で製造するのが好ましいが、押出ラミネート法などで製造してもかまわない。また、上記の要件を満足すれば未延伸フィルムであっても、延伸フィ

ルムであってもどちらでもかまわない。延伸フィルムの場合は一軸延伸および二軸延伸のいずれでもかまわないが、等方性より二軸延伸フィルムが特に好ましい。延伸フィルムの製造法としては、たとえば、Tダイ法、チューブラー法などが挙げられる。二軸延伸法としては逐次二軸延伸、同時二軸延伸、それらを組合わせたいずれの二軸延伸法であってもよい。逐次二軸延伸の場合は、一般的には縦方向に延伸した後、横方向に延伸する方法が採用されているが、逆の順序で延伸する方法で実施してもかまわない。また、二軸延伸後、次工程の熱処理工程を供する前に長手方向および/または幅方向に再延伸を行ってもよい。

【0035】上記のごとく、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する方法は、任意の方法が採用され、特に制限されるものではないが、たとえば以下の製造方法がある。チルロール上に熔融押出した未延伸フィルムを、ロール間またはステンタで長手方向または幅方向に(Tg-10) $^{\circ}$ C～(Tg+70) $^{\circ}$ Cの温度(Tgはポリエステルのガラス転移温度)で2.5～5倍、好ましくは3～4.5倍に延伸する。次いで上記一軸目の延伸方向と直角方向にTg($^{\circ}$ C)～(Tg+70) $^{\circ}$ Cの温度で2.5～5.0倍、好ましくは3～4倍に延伸する。さらに(Tg+70) $^{\circ}$ C～Tm($^{\circ}$ C)で1～60秒間熱固定する。たとえば、ポリエチレンテレフタレートの場合には、180～230 $^{\circ}$ Cの温度で2～7秒間熱固定する。

【0036】延伸工程またはその前後において、フィルムの片面または両面にコロナ放電処理や所定の塗布処理を施すことも何ら制限を受けない。

【0037】本発明のラミネート金属板は、上記フィルムがB層面が金属板と反対面になるように金属板にラミネートする必要がある。本構成により初めて耐スクラッチ性の向上効果が発現される。

【0038】本発明の複合フィルムの金属板へのラミネート法は特に限定されず、たとえば、ドライラミネート法、サーマルラミネート法などを採用することができる。なかでも、複合フィルム上に接着層として低融点のポリエステル系樹脂層を積層した多層フィルムを共押出法で製造し、金属板を通電加熱することによりサーマルラミネートする方法、接着層を部分硬化状態で複合フィルム上に形成しておき、金属板にラミネートした状態で完全に硬化させる方法が好ましい。硬化方法としては、熱、光、電子線などを照射する方法が好ましい。接着層に用いられる樹脂としては、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエステルポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂などあるいはこれらの各種変性樹脂などが挙げられる。フィルムのラミネートは、金属板の片面に施しても両面に施してもどちらでもかまわない。両面ラミネートの場合は、同時にラミネートしても逐次でラミネートしてもよい。

【0039】上記ラミネート金属板を用いて金属容器を

成形する法もまた、特に限定されない。金属容器の形態としては、天地蓋を巻き締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶が特に好ましい。

【0040】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されず、前述の趣旨を逸脱しない限り、いずれも本発明の技術的範囲に入る。

【0041】

【実施例】実施例および比較例で用いた測定方法は次のとおりである。

【0042】(1) 架橋高分子粒子の平均粒子径
コールターカウンター法で測定した。

【0043】(2) 耐スクラッチ性

フィルムを250 μ mのティンフリースチール板の片面にラミネートした試料を、30mm巾でフィルム面を外側にして2つ折りした試験片を作成した。東洋精機社製の摩擦堅ろう度試験機の摩擦部に、試験片の折り曲げ部を摺動方向に平行に、かつ試験片を摺動面と垂直にセットし、摺動面に鋼板を取付け、90℃に加熱した鋼板面に、加重1Kg 30回/分で試験片を1回摩擦させた後、折り曲げ部のフィルムの磨耗度を肉眼判定した。

○ 折り曲げ部全体のフィルム削れなし

△ 一部分のフィルム削れ発生

× 折り曲げ部全体にフィルム削れ発生

○が実用性がある。

【0044】(3) ポリエステル系フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量

複合フィルムを、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール/クロロホルム=2/3 (V/V) に溶解し、メタノールでポリエステルを沈澱させ、沈澱物を濾別する。濾液を蒸発乾固し、この蒸発乾固物をジメチルホルムアミドに溶解する。得られた溶液を液体クロマトグラフィー法で展開し、エチレンテレフタレート環状三量体の含有量を定量した。

【0045】(4) 金属板ラミネートフィルムのオリゴマー溶出

10cm角の金属板ラミネートフィルムを500mlの蒸留水に浸漬し、レトルト処理(120℃で30分間)を行う。処理後の金属板ラミネートフィルムを風乾し、フィルム表面の状態をルーペで観察し、オリゴマー溶出の有無を判定した。

【0046】実施例1

複合フィルムのA層を形成する組成物(以下、「ポリエステルA」という)として、トリメチロールプロパントリメタクリレートで架橋した球状のポリメチルメタクリレート粒子(平均粒径3.0 μ m)を0.07重量%含有させ、抽出法でオリゴマー(エチレンテレフタレート環状三量体)含有率を下げた、極限粘度が0.70、エチレンテレフタレート環状三量体含有率が0.33重量%のポリエチレンテレフタレート97重量部と、ポリ

エチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテルブロック共重合体3重量部よりなる組成物を使用した。また、複合フィルムのB層を形成する組成物(以下、「ポリエステルB」という)として、抽出法でオリゴマー含有率を低下させた、エチレンテレフタレート環状三量体含有率が0.30重量%で、固有粘度が0.80の、ジカルボン酸成分がテレフタル酸単位95モル%および炭素数が36個のダイマー酸単位5モル%よりなり、ジオール成分がエチレングリコール単位97モル%およびジエチレングリコール単位3モル%よりなり、トリメチロールプロパントリメタクリレートで架橋したほぼ単分散の粒度分布を有した球状のポリメチルメタクリレート粒子(平均粒径3 μ m)を0.07重量%、ポリスチレン樹脂を1重量%、およびイルガノック1330を0.05重量%含む共重合ポリエステル97重量部と、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテルブロック共重合体3重量部よりなる組成物を使用した。ポリエステルA、ポリエステルBをそれぞれ別々の押出機に供給し、得られた溶融体をダイ内で合流させた後押出し、急冷して未延伸積層シートを得た。該未延伸シートを75℃に加熱したロールおよび表面温度600℃の赤外線ヒーター(フィルムから20mm離れた位置に設置)を用い加熱した。次いで、低速ロールと高速ロールとの間で縦方向に3.3倍延伸し、更にテンター中、120℃で3.4倍に横方向に延伸し、230℃で10秒間熱処理を行なった。さらに、180℃の冷却ゾーンで幅方向に3%の弛緩処理を行い、厚さ12 μ m(A層厚み9 μ m、B層厚み3 μ m)の複合フィルムを得た。

【0047】得られた複合フィルムのA層面に、接着剤(東洋インク社製のポリウレタン系接着剤「アドコート」と硬化剤との混合物)を固形分換算で4g/m²の割合でコーティングし、乾燥し、40℃で24時間エージングした。脱脂処理した冷延伸鋼板の両面に、得られたフィルムをサーマルラミネート法によってラミネートし、両面ラミネート鋼板を得た。

【0048】得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板は、耐スクラッチ性が優れており、かつオリゴマーの溶出量も少なく金属ラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板として高品質であった。

【0049】上記複合フィルムを、缶胴内面、底蓋の内面および外面用として用い、3ピース缶を製缶した。製缶工程では、該フィルムの表面にスクラッチ傷が入ることなく、高速度で製缶できた。また、巻締め時の耐スクラッチ性にも優れており、底蓋の巻締め部分にスクラッチ傷は発生しなかった。さらに該缶にコーヒーを充填しレトルト処理を行ったが、フィルムからのオリゴマーおよび有機溶剤の移行がなく、かつ味覚の変化がなく、コーヒー缶として商品価値の高いものであった。レトルト処理後の底蓋外面のフィルム表面を観察したところ、オ

リゴマーの析出は認められなかった。

【0050】比較例1

ポリエステルBを使用せずポリエステルAのみを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、厚さ12 μ mの複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られたフィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様の評価を行った。得られたフィルムは、耐スクラッチ性に劣るものであり、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板として低品質であった。

【0051】得られたフィルムを用いて、実施例1と同様に3ピース缶を製缶したが、製缶工程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り、かつ巻締め時の耐スクラッチ性が劣り、底蓋の巻締め部分にスクラッチ傷が発生し、缶として商品価値の低いものしか得られなかった。

【0052】比較例2

ポリエステルBとして、配合成分の一つであるポリスチレン樹脂の配合をとりやめた以外は、実施例1と同様の方法で複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様に評価を行い、かつ3ピース缶を製缶し、コーヒーを充填した。得られたラミネート鋼板は耐スクラッチ性に劣り、巻締め部分にスクラッチ傷が発生し、缶は商品価値の低いものしか得られなかった。

【0053】比較例3

ポリエステルAおよびポリエステルBともに、エチレンテレフタレート環状三量体量が1.0重量%のものを用いた以外は、比較例2と同様の方法でフィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様の評価を行った。得られたフィルムはオリゴマー含有量が高く、ラミネート鋼板はオリゴマー溶出量が多く、かつ耐スクラッチ性に劣り、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板として低品質であった。

【0054】得られた複合フィルムを用いて、実施例1と同様に3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、製缶工程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り、かつレトルト処理により底蓋外面のフィルム表面にオリゴマー析出があり、さらに巻締め部分にスクラッチ傷の発生があり商品価値の低いものであった。

【0055】比較例4

ポリエステルB中の共重合ポリエステルの酸成分の組成を、ダイマー酸単位を35モル%およびテレフタル酸単位を65モル%とした以外は、実施例1と同様に複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様の評価を行い、さらに3ピース缶を製缶した。得られたラミネート鋼板は、耐スクラッチ性に劣り、巻締め部分にスクラッチ傷が発生し、缶は商品価値の低いものしか得られなかった。

【0056】実施例2および3

ポリエステルB中のポリスチレン樹脂に替えて低密度ポリエチレンを2.0重量%（実施例2）あるいは6ナイロンを1.5重量%（実施例3）配合し、かつ架橋ポリメチルメタクリレート粒子に替えて、それぞれほぼ単分散の粒度分布を有するジビニルベンゼンで架橋した球状のポリスチレン粒子（平均粒径2.5 μ m）を0.1重量%（実施例2）あるいはほぼ単分散の粒度分布を有するジビニルベンゼンで架橋した球状のブチルアクリレート／メチルメタクリレート／スチレンよりなる粒子（平均粒径2.0 μ m）を0.07重量%（実施例3）添加した以外は、実施例1と同様の方法で複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様の評価を行った。また得られたフィルムを用いて、3ピース缶を実施例1と同様に製缶し、コーヒーを充填した。これらはいずれも、実施例1と同様に商品価値の高いものであった。

【0057】比較例5および6

ポリエステルB中の低密度ポリエチレンの配合を取り止めた（比較例5）、あるいは6ナイロンの配合をとりやめた（比較例6）以外は実施例2あるいは実施例3と同様の方法で、複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様の評価を行った。ここで得られたフィルムはいずれも耐スクラッチ性に劣り、巻締め部分にスクラッチ傷が入っていた。上記したフィルムを用いて、3ピース缶を実施例1と同様に製缶し、コーヒーを充填した。これらはいずれも、商品価値の低いものであった。

【0058】実施例4

ポリエステルB中の共重合ポリエステルとして、ジカルボン酸成分がテレフタル酸91モル%および炭素数が36個の水添ダイマー酸単位が9モル%、ジオール成分が1,4-ブタンジオール単位100モル%より、トリメチロールプロパントリメタクリレートで架橋したほぼ単分散の粒度分布を有した球状のポリメタクリレート粒子（平均粒径2 μ m）を0.07重量%、ポリメチルベンゼンを0.8重量%、およびイルガノック1330を0.05重量%含む、固有粘度が0.72の共重合ポリエステルを用いた以外は、実施例1と同様に複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例1と同様の評価を行った。得られたフィルムは、耐スクラッチ性に優れ、巻締め部分にスクラッチ傷は全く見られなかった。上記したフィルムを用いて、3ピース缶を実施例1と同様に製缶し、コーヒーを充填した。得られたものは、商品価値の高いものであった。

【0059】実施例5

ポリエステルB中の共重合ポリエステルとして、ジカル

ボン酸成分がテレフタル酸 85 モル%およびセバシン酸 15 モル%、ジオール成分がエチレングリコール 97 モル%およびジエチレングリコール 3 モル%よりなり、ジビニルベンゼンで架橋したほぼ単分散の粒度分布を有する球状のブチルアクリレート／メチルメタアクリレート／スチレンよりなる粒子（平均粒径 2.0 μm ）を 0.2 重量%、ポリプロピレン樹脂を 2 重量%、およびホスファイト系酸化防止剤であるアデカスタブ PEP 36

〔旭電化（株）製〕を 0.02 重量%を含む、抽出法でオリゴマー含有量を低下させた、固有粘度が 0.75、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が 0.30 重量%の共重合ポリエステルを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例 1 と同様の評価を行った。得られたフィルムは、耐スクラッチ性に優れ、巻締め部分にスクラッチ傷

は全く見られなかった。得られたフィルムを用いて、3 ピース缶を実施例 1 と同様にして製缶し、コーヒーを充填した。得られたものは実施例 1 と同様に商品価値の高いものであった。

【0060】比較例 7

ポリエステル B 中の、ポリプロピレン樹脂の配合をやめた以外は、実施例 5 と同様の方法で複合フィルム、ラミネート鋼板および 3 ピース缶を得、実施例 1 と同様に評価した。ここで得られたラミネート鋼板は、耐スクラッチ性に劣り、巻締め部分にスクラッチ傷が発生し、商品価値の低いものであった。

【0061】得られたフィルムおよびラミネート鋼板の評価結果を表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

	フィルム特性	ラミネート鋼板特性	
	エチレンテレフタレート環状三量体含有量（重量%）	耐スクラッチ性	オリゴマー溶出
実施例 1	0.38	○	無
2	0.38	○	無
3	0.38	○	無
4	0.35	○	無
5	0.38	○	無
比較例 1	0.38	×	無
2	0.38	△	無
3	1.0	△	有
4	0.38	△	無
5	0.38	△	無
6	0.38	△	無
7	0.35	△	無

【0063】

【発明の効果】本発明の複合フィルムは、フィルム表面の耐スクラッチ性が良好で、かつレトルト処理などの加熱処理を行ってもフィルムからのオリゴマーの溶出量が極めて少ない金属ラミネート用ポリエステル系フィルム

である。このフィルムを用いて得られる金属板および金属容器は、生産性が高く、かつ巻締め部にスクラッチ傷が発生しない。さらに、該容器中に食品を充填した場合には、オリゴマーの食品への移行が起こらず、容器外面のフィルム表面にオリゴマーが析出せず、表面外観の低

下が起こらない。

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 ポリエステルフィルム層（A層）の少な

くとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を0.3～10重量%、および全酸成分の1～30モル%が炭素数10以上の長鎖脂肪族ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層（B層）を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルム。

フロントページの続き

(72)発明者 井坂 勤

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡
績株式会社本社内